

Neue PCT-Anmeldung  
ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GmbH  
u.Z.: G1187 PCT

VOSSIUS & PARTNER  
PATENTANWÄLTE  
SIEBERTSTR. 4  
81675 MÜNCHEN  
18. März 2004

### **Rheologisches Additiv**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein rheologisches Additiv, welches zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper geeignet ist.

Das Beschichten poröser Stoffe ist eine Technik, die vor allem in der Bearbeitung von Kernen oder Formen für den Gießereieinsatz von Bedeutung ist. Zudem hat diese Technik Bedeutung in der Keramikindustrie, insbesondere beim Auftragen von Glasuren und Engoben auf keramische Rohscherben. Weiterhin findet diese Technik Anwendung bei Kartonagen oder Papier.

Die auf die porösen Körper aufgetragenen Beschichtungsmassen können Aufgaben unterschiedlicher Art erfüllen. So haben beispielsweise Form- und Kernüberzüge in der Gießertechnik den Zweck, die Form- oder Kernteiloberfläche zu beeinflussen, das Gussstückaussehen zu verbessern, das Gussstück metallurgisch zu beeinflussen und/oder Gussfehler zu vermeiden. In der Keramikindustrie haben Glasuren die

Aufgabe, den keramischen Produkten eine vorteilhafte Dichte, Härte, Glätte und Festigkeit sowie Farbe zu verleihen. Ferner spielen bei tonkeramischen Werkstoffen Überzüge aus farbigen Tonschlämmen, sog. Engoben, zur Oberflächenfarbgebung eine Rolle.

In der Regel werden im Gießereiwesen Form- und Kernteile mittels sogenannter Schichten, welche in flüssiger Form mit geeigneter Viskosität unter Zuhilfenahme einer Trägerflüssigkeit aufgetragen werden, mit einem Feuerfeststoff beschichtet. Der Schichteüberzug soll den Wärmeaustausch zwischen Schmelze und Gießform verlangsamen, insbesondere wenn der Form- oder Kernwerkstoff eine relativ hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und daher einen gewissen Abschreckeffekt ausübt. Zudem kann der Schichteüberzug die Oberflächenrauheit der Formen und Kerne mindern und damit zur Erzielung glatter Gussflächen beitragen. Zudem gehört die Verhinderung von Penetration des flüssigen Metalls in die porösen Form- und Kernteiloberflächen zu den Aufgaben des Schichteüberzugs. Des Weiteren kann die Schichte das Ankleben des Metalls an der Form- oder Kernwand vermeiden und somit eine sichere Trennung des Gussstücks von der Formwand beim Ausleeren der Form gewährleisten. Außerdem können Schichten die Aufgabe haben, die Abriebbeständigkeit des Form- oder Kernstoffes zu verbessern und Auswaschungen oder Erosionsangriffe durch die Gießströmung zu vermeiden. Je nach gestellter Aufgabe kann daher zwischen wärmeisolierenden, glättenden und härtenden Schichten sowie Formtrennmitteln unterschieden werden. Vielfach sind aber diese Aufgabenbereiche auch miteinander kombiniert.

In der Keramikindustrie kommt dem Beschichten von keramischen Rohscherben eine besondere Bedeutung zu. So erhalten beim Glasieren die Rohscherben einen glasartigen Überzug, welcher die keramischen Produkte in dünner Schicht bedeckt und ihnen vorteilhafte Materialeigenschaften verleiht. Neben den eigentlichen Glasbildnern (auch Netzwerkbildner genannt) als Hauptbestandteil enthalten die Beschichtungsmassen, die zum Glasieren eingesetzt werden, in der Regel noch sog. Netzwerkwandler, welche der Glasur verbesserte Schmelzeigenschaften verleihen. Durch die abdichtende Wirkung von Glasuren werden porige bzw. poröse Werkstücke

vor dem Eindringen von Gasen und Flüssigkeiten aller Art geschützt. Zudem kann die Glasurauflage die mechanische Festigkeit der Werkstücke wesentlich verbessern und dadurch die Gebrauchstüchtigkeit erhöhen. Aufgrund der glatten Oberflächen der glasierten Werkstücke können diese ferner erhöhten hygienischen Ansprüchen, z.B. auf dem Lebensmittelsektor, genügen. Um eine maximale Beständigkeit der glasierten Artikel gegenüber Säuren, Laugen, Alkohol, Waschmittel, Benzin usw. zu gewährleisten, dürfen keine fehlerhaften Stellen (Risse, Nadelstiche) in der Glasuroberfläche vorhanden sein.

Allgemein wird beim Beschichten von porösen Stoffen das Auftragsverhalten der Beschichtungsmasse nicht nur durch die Rheologie der Beschichtungsmasse, sondern auch durch das Saugverhalten des porösen Körpers sowie durch das Rückhaltevermögen der Trägerflüssigkeit durch den Überzugsstoff beeinflusst. Hinsichtlich des Saugverhaltens poröser Körper ist zu bemerken, dass Sorten mit hydraulischen Bindemitteln wie Ton, Zement und Wasserglas die Trägerflüssigkeit in der Regel besonders stark aufsaugen.

Bei Beschichtungsmassen auf Basis eines wässrigen Bindemittelsystems ist der Einsatz von Stellmitteln, wie beispielsweise natürliche Schleime oder Zellulosederivate, bekannt. Diese bewirken zwar ein hohes Wasserrückhaltevermögen des Überzugstoffes, allerdings wird die Rheologie des Systems dahingehend negativ beeinflusst, dass die Beschichtungsmassen unvorteilhafte, geringere strukturviskose Eigenschaften aufweisen und zähflüssiger ablaufen. Dieses kann zu unerwünschten Anwendungsmerkmalen wie Tropfen- und Gardinenbildung sowie ungleichmäßigen Schichtstärken führen. Dabei ist insbesondere beim Tauchen als Aufbringungsmethode die Optimierung des Ablaufverhaltens der Beschichtungsmasse zur Erzielung von Konturenausbildung, gleichmäßiger Schichtdicke und geringer Tropfenbildung besonders wichtig.

Grundsätzlich muss jede Beschichtungsmasse bei der Verarbeitung im homogenen Zustand gehalten werden. Insbesondere ist ein Absetzen der Feststoffe der Suspension zu vermeiden. In Verbindung mit dem erforderlichen Auftragsverhalten soll der

rheologische Charakter sowie der Thixotropierungsgrad der komplexen Suspensionen den erwünschten Anforderungen entsprechen.

Nach dem Stand der Technik war es in der Vergangenheit nicht möglich, alle wichtigen Eigenschaften der Beschichtungsmassen gleichzeitig optimal einzustellen.

So wurden beispielsweise quellfähig aktivierte Schichtsilikate in zahlreichen Gebieten der Technik als Verdickungsmittel für wasserhaltige Systeme eingesetzt. Unter Einsatz von Scherkräften werden dazu die Schichtsilikate in feinverteilter Form im System dispergiert, wobei sich die einzelnen Schichtplättchen weitgehend bis vollständig voneinander lösen und in dem System eine kolloidale Dispersion oder Suspension bilden, die zu einer Gelstruktur führt.

In DE-A-37 040 84 wird vorgeschlagen, die Stabilität einer solchen Gelstruktur sowie die rheologische Wirksamkeit eines Verdickungsmittels zu verbessern, indem zu einem quellfähig aktivierten Schichtsilikat ein langkettiger organischer Polyelektrolyt, wie beispielsweise ein Polysaccharid oder Hetero-Polysaccharid mit einem Gesamt-Molekulargewicht von mindestens 2 Millionen, gegeben wird. Zusätzlich können die Komponenten zur Steigerung der rheologischen Wirksamkeit mit primären oder sekundären Aminen und/oder einem aminofunktionellen Silan zur Umsetzung gebracht werden.

EP-B-0 751 103 offenbart die Verwendung von nicht-kalzinieren Smektit-Tonen und organischen Additiven um die Festigkeit von Tonzusammensetzungen für den Schlickerguss von komplex geformten keramischen Gegenständen zu erhöhen.

US-5,164,433 offenbart ein Verdickungsmittel für wässrige Systeme, welches ein Tonmaterial, Stärke und ein Polymer oder Copolymer einer ungesättigten Carbonsäure, einer modifizierten ungesättigten Carbonsäure und/oder eines Vinylmonomers umfasst.

Allerdings genügen die bekannten Verdickungsmittel nicht immer den speziellen Anforderungen an die Steuerung des Auftragsverhalten von Beschichtungsmassen für poröse Körper, und wichtige Eigenschaften der Beschichtungsmassen werden nicht gleichzeitig optimal eingestellt.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein rheologisches Additiv bereitzustellen, welches zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper geeignet ist und es ermöglicht, die rheologischen Eigenschaften von Beschichtungsmassen für poröse Körper auf Basis eines wässrigen Bindemittelsystems vorteilhaft einzustellen.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein rheologisches Additiv gelöst, welches einen illithaltigen Ton, ein Smektit und Attapulgit umfasst.

Weiterhin betrifft die Erfindung Beschichtungsmassen, die ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv umfassen.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv in eine Trägerflüssigkeit eingebracht wird.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zum Beschichten poröser Körper mit einer Beschichtungsmasse, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse;
- b) Aufbringen der Beschichtungsmasse auf einen porösen Körper; und
- c) Trocknen des beschichteten porösen Körpers.

Des Weiteren betrifft die Erfindung beschichtete poröse Körper, auf den eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse aufgebracht worden ist.

Die Erfindung betrifft ebenfalls eine Verwendung einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse zum Beschichten eines porösen Körpers.

Schließlich betrifft die Erfindung eine Verwendung eines erfindungsgemäßen rheologischen Additivs zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass durch Kombination eines illithaltigen Tones mit einem Smektit und Attapulgit ein rheologisches Additiv bereitgestellt werden kann, welches, eingebracht in eine Beschichtungsmasse, nicht zu einer extremen Verdickung unter Verlust der Strukturviskosität führt. Solche negativen Effekte sind z.B. für Systeme, die nur Smektit enthalten, auf dem Fachgebiet bekannt.

Erfindungsgemäß handelt sich bei dem illithaltigen Ton um ein Tonmaterial, welches ein geringes Quellverhalten aufweist. Ein solches Quellverhalten zeigt sich in der Regel bei Tonmaterialien, die einen Kaolinitgehalt von 80 Gew.-% oder weniger aufweisen. Alle illithaltigen Tone, die einen Illitgehalt von mindestens 5 Gew.-% aufweisen, können im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden. Der bevorzugte Illitgehalt des erfindungsgemäßen illithaltigen Tons liegt zwischen 5 und 50 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 5 und 20 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 5 und 10 Gew.-%. Ein solcher illithaltiger Ton ist beispielsweise von der Firma Klärlicher Ton- und Schamottewerke, Mannheim & Co. KG, unter der Handelsbezeichnung „Klärlicher Blauton“ erhältlich.

Die Auswahl an geeigneten Smektiten als weitere Komponente eines erfindungsgemäßen Additivs ist nicht begrenzt. Beispiele für geeignete Smektite sind Hectorit, Saponit, Sauconit, Montmorillonit, Beidellit und Nontronit sowie Smektit-haltige Tonmaterialien wie Bentonit. Als besonders wirksam zur Lösung der dieser Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe hat sich Bentonit erwiesen. Als Beispiel wird auf ein Smektit der Handelsbezeichnung „Bentöne EW“ Bezug genommen, das

erfindungsgemäß eingesetzt werden kann. Es ist von der Firma Elementis Specialties Inc., Hightstown, NJ, USA, erhältlich.

Weiterhin umfasst ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv Attapulgit. Beispielsweise kann als Attapulgit ein Produkt der Firma Solvadis AG, Frankfurt am Main, mit der Handelsbezeichnung „Attagel 40“ eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv die Bestandteile illithaltiger Ton : Smektit : Attapulgit in dieser Reihenfolge im Verhältnis von 1 bis 100 : 1 bis 100 : 1 bis 100, stärker bevorzugt 1 bis 30 : 1 bis 20 : 1 bis 20. Besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1 bis 4 : 1 bis 2 : 1 bis 2.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv lediglich aus den Bestandteilen illithaltiger Ton, Smektit und Attapulgit. Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv, lediglich bestehend aus den Bestandteilen illithaltiger Ton, Smektit und Attapulgit, in dem die Bestandteile in den oben genannten Verhältnissen zueinander vorliegen.

Die erfindungsgemäßen rheologischen Additive können zur Steuerung des Auftragsverhaltens von Beschichtungsmassen für poröse Körper verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen umfassen bevorzugt 0,1 bis 10 Gew-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 10 Gew-% des Smektits und 0,1 bis 10 Gew-% Attapulgit. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse 0,1 bis 3,0 Gew-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 2,0 Gew-% des Smektits und 0,1 bis 2,0 Gew-% Attapulgit.

Konventionellerweise umfasst eine Beschichtungsmasse eine Trägerflüssigkeit. Die festen Bestandteile der Beschichtungsmasse können mit der Trägerflüssigkeit eine Suspension bilden, wodurch die Feststoffbestandteile verarbeitbar werden und durch ein geeignetes Verfahren, wie z.B. Tauchen, auf den zu beschichtenden Körper aufgetragen werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst eine

erfindungsgemäße Beschichtungsmasse eine Trägerflüssigkeit, wobei die Trägerflüssigkeit als Hauptbestandteil Wasser umfasst. Neben Wasser als Hauptbestandteil kann die Trägerflüssigkeit erfindungsgemäß weiterhin Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist Wasser die alleinige Trägerflüssigkeit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse.

Als zweckbestimmenden Anteil enthalten Beschichtungsmassen konventionell mindestens einen Grundstoff. Der Zweck dieses Grundstoffs liegt hauptsächlich in der Beeinflussung der Oberfläche des zu beschichtenden Körpers. Beispielsweise kann in der Gießereitechnik der Grundstoff die Sandporen eines Kern- oder Formteils verschließen, um das Eindringen des Gießmetalls zu verhindern. In der Keramikindustrie ermöglichen Glas- oder Netzwerkbildner die Bildung von Überzügen in Form von aufgeschmolzenen Gläsern (Glasuren) auf dem keramischen Werkstoff, welche dem Werkstoff u.a. verbesserte mechanische Eigenschaften verleihen. Ferner können farbige Tonschlämme (Engoben) als farbgebende Überzüge auf tonkeramischen Werkstoffen zum Einsatz kommen. Kartonagen und Papier können mit tonhaltigen Suspensionen beschichtet werden, um glatte Oberflächen zu erzielen und die Festigkeit zu steigern.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse einen Feuerfeststoff als Grundstoff. Als Feuerfeststoff kommen alle konventionell einsetzbaren Feuerfeststoffe in Betracht. Beispielsweise können Pyrophyllit, Glimmer, Zirkonsilikat, Andalusit, Schamotte, Eisenoxid, Kyanit, Bauxit, Olivin, Aluminiumoxid, Quarz, Talk, kalzinierte Kaoline und/oder Graphit alleine oder als Mischungen in unbegrenzten Mischungsverhältnissen verwendet werden. Besonders bevorzugte Feuerfeststoffe sind Pyrophyllit, Glimmer, Zirkonsilikat, Eisenoxid und Graphit.

Für den Einsatz in der Gießereitechnik umfassen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen vorzugsweise weiterhin ein Bindemittel. Die Aufgabe eines



Bindemittels liegt vor allem darin, nach dem Trocknen der auf einen porösen Körper aufgetragenen Beschichtungsmasse ein Abbinden der Inhaltsstoffe der Beschichtungsmasse, insbesondere des Grundstoffes, zu gewährleisten. Vorzugsweise härtet das Bindemittel irreversibel aus und ergibt somit eine abriebfeste Beschichtung auf dem porösen Körper. Die Abriebfestigkeit ist für die Beschichtungsmasse von großer Bedeutung, da die Beschichtung bei mangelnder Abriebfestigkeit beschädigt werden kann. Insbesondere sollte das Bindemittel durch Luftfeuchtigkeit nicht rückerweichen. Erfindungsgemäß können alle Bindemittel verwendet werden, die konventionell in wässrigen Systemen Anwendung finden. Beispielsweise können Stärke, Dextrin, Peptide, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polystyrol- und/oder Polyvinylacetat-Polyacrylatdispersionen eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst das Bindemittel Stärke.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse Glas- bzw. Netzbildner sowie Netzwirkwandler als Grundstoffe. Für die Glasbildner und Netzwirkwandler kommen alle konventionell zur Herstellung von Glasuren auf keramischen Werkstoffen einsetzbaren Stoffe in Betracht. Beispielsweise können erfindungsgemäß Mischungen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Glasbildner und Metalloxide als Netzwirkwandler eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind hierfür basische Metalloxide, wie beispielsweise  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrO}$ .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, die zur Herstellung von Engoben auf tonkeramischen Werkstoffen verwendet werden kann, umfasst eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse ein farbiges Tonmaterial als Grundstoff. Als farbiges Tonmaterial können alle in der Technik bekannten und üblichen Materialien eingesetzt werden.

Neben den bereits erwähnten Bestandteilen können die Beschichtungsmassen weitere konventionelle Zusätze, wie beispielsweise Suspensionsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Stellmittel und/oder Biozide umfassen. Als Suspensionsmittel können beispielsweise Zelluloseether, Alginate, Pflanzenschleime und/oder Pektine, vorzugsweise Pflanzenschleime verwendet werden. Beispiele für geeignete Netz- und

Dispergiermittel sind ionische und nichtionische, vorzugsweise nichtionische Tenside. Als Stellmittel können beispielsweise Kombinationen aus anionischen Polymerverbindungen, insbesondere Polyphosphate oder Polyacrylsäuresalze, und Salzen, insbesondere Salze der Metalle der 1. und 2. Hauptgruppe, verwendet werden. Erfindungsgemäß können Formaldehyd, 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (MIT), 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (CIT) und/oder 1,2-Benzisothiazolin-3-on (BIT), vorzugsweise MIT und/oder BIT, als Biozide eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Beschichtungsmassen können durch Einbringen der beschriebenen rheologischen Additive in ein wässriges Bindemittelsystem hergestellt werden. Durch den Zusatz des rheologischen Additivs ist es möglich, das Auftragsverhalten der Beschichtungsmasse zu steuern. Zur Herstellung der Beschichtungsmasse wird zunächst das rheologische Additiv in der Trägerflüssigkeit aufgeschlossen. Dazu wird das rheologische Additiv in fester oder pastöser Form zu der Trägerflüssigkeit gegeben und unter Verwendung ausreichend hoher Scherkräfte unter Rühren aufgeschlossen. Je nach verwendeter Zusammensetzung des rheologischen Additivs kann die Aufschlusszeit für eine optimale Dispergierung der später zugesetzten Feststoffe kritisch sein. Deshalb sind zu kurze Aufschlusszeiten zu vermeiden, wenn eine optimale Steuerung der rheologischen Eigenschaften der Beschichtungsmassen gewährleistet werden soll. Nach Aufschluss des rheologischen Additivs in der Trägerflüssigkeit können die weiteren Bestandteile der Beschichtungsmasse, insbesondere die Grundstoffe, in beliebiger zugegeben werden.

Für den kommerziellen Vertrieb kann eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse, gemäß dem oben genannten Verfahren, als fertig formulierte Beschichtungsmasse bzw. Schlichte ausgeliefert werden. Weiterhin kann eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse in pastöser Form vertrieben werden. Zur Bereitstellung einer gebrauchsfertigen Beschichtungsmasse muss in diesem Fall die geeignete Menge an Trägerflüssigkeit zugegeben werden, die nötig ist, um die erforderlichen Viskositäts- und Dichteigenschaften der Schlichte einzustellen. Ferner kann die Beschichtungsmasse als pulverförmiges Feststoffgemisch vertrieben werden, zu welchem zur Herstellung einer gebrauchsfertigen Schlichte die erforderliche Menge an

Trägerflüssigkeit zugegeben werden muss. Eine erfindungsgemäße Beschichtungsmasse umfasst im gebrauchsfertigen Zustand neben der Trägerflüssigkeit vorzugsweise einen Feststoffgehalt zwischen 20 und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 30 und 40 Gew.-%.

Je nach Aufgabe, die an die Beschichtungsmasse gestellt wird, können die Partikelgrößen der verwendeten Feststoffe von Bedeutung sein. Werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen beispielsweise zur Beschichtung von Kernen oder Formen für den Gießereieinsatz verwendet, ermöglichen hinreichend geringe Partikelgrößen eine vorteilhafte Oberflächenglätte des Gussstücks. Die Partikelgrößen der erfindungsgemäß für diesen Zweck eingesetzten Feuerfeststoffe liegen vorzugsweise zwischen 1 und 500  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 10 und 150  $\mu\text{m}$ . Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen zum Glasieren von keramischen Rohscherben liegt die Partikelgröße des eingesetzten Glasurversatzes vorzugsweise bei max. 100  $\mu\text{m}$ .

Je nach gewünschter Schichtdicke des aufzutragenden Überzugstoffes können weitere charakteristische Parameter der Beschichtungsmasse eingestellt werden. So weisen erfindungsgemäße Beschichtungsmassen, die zur Beschichtung von Formen und Kernen in der Gießereitechnik angewendet werden, in einer bevorzugten Ausführungsform eine Viskosität von 12 bis 17s, besonders bevorzugt 14 bis 16s auf (bestimmt nach DIN Auslaufbecher 4mm, Ford-Cup) und haben vorzugsweise eine Dichte von 20 bis 50°Bé, besonders bevorzugt 25 bis 35°Bé (bestimmt nach der Baumé-Auftriebsmethode).

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können zum Beschichten poröser Körper verwendet werden. Die Beschichtungsmassen zeigen überraschender Weise ein vorteilhaftes Auftragsverhalten beim Aufbringen der Beschichtungsmassen auf poröse Körper. Erfindungsgemäß ist es beispielsweise möglich, die Wasserretention des Überzugsstoffs zu erhöhen und gleichzeitig ein schnelles Ablaufverhalten zu gewährleisten. Dadurch kann Tropfen- und Gardinenbildung sowie eine ungleichmäßige Schichtdicke vermieden werden.

Die Beschichtungsmassen eignen sich für alle denkbaren Anwendungen, bei denen eine Beschichtung poröser Körper mit Überzugstoffen auf Basis einer wässrigen Trägerflüssigkeit erwünscht ist. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen eignen sich besonders gut zum Beschichten von Kernen und Formen für den Gießereieinsatz. Andere Beispiele für bevorzugte poröse Körper, die mit den Beschichtungsmassen beschichtet werden können, umfassen keramische Rohscherben sowie Kartonagen oder Papier. Besonders bevorzugte poröse Körper sind Kerne und Formen für den Gießereieinsatz. Als Beispiele für Kerne und Formen für den Gießereieinsatz können Sandkerne genannt werden, die PUR ColdBox-, Wasserglas CO<sub>2</sub>-, MF Resol-, Resol CO<sub>2</sub>-, Furanharz-, Phenolharz- oder Wasserglas/Ester-gebunden sind. Beispiele für keramische Rohscherben sind Hochspannungsisolatoren und Sanitärartikel.

Ein Verfahren zum Beschichten poröser Körper mit einer erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse umfasst die Schritte:

- a) Bereitstellen der Beschichtungsmasse;
- b) Aufbringen der Beschichtungsmasse auf einen porösen Körper; und
- c) Trocknen des beschichteten porösen Körpers.

Das Aufbringen einer bereitgestellten erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse kann mittels aller in der Technik konventionellen Aufbringungsmethoden erfolgen. Beispiele für mögliche Aufbringungsmethoden sind Tauchen, Fluten, Sprühen und Streichen. Besonders bevorzugt ist das Aufbringen durch Tauchen.

Die Zeit, die das Abfließen der überschüssigen Beschichtungsmasse in Anspruch nimmt, richtet sich nach dem Ablaufverhalten der verwendeten Beschichtungsmasse. Nach einer ausreichenden Ablaufzeit wird der beschichtete poröse Körper einer Trocknung unterzogen. Als Trocknungsmethoden können alle in der Technik konventionellen Trocknungsmethoden wie beispielsweise Trocknen mit Mikrowellen oder im Konvektionsofen angewendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform

der Erfindung wird der beschichtete poröse Körper bei 100 bis 250°C, besonders bevorzugt bei 120 bis 180°C, in einem Konvektionsofen getrocknet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können poröse Körper mit einem einzigen Beschichtungsverfahrensschritt mit der Beschichtungsmasse beschichtet werden. Je nach gewünschter Trockenschichtdicke sind aber auch Mehrfachbeschichtungen möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt ein poröser Körper, welcher in einem einzigen Beschichtungsschritt beschichtet worden ist, eine Trockenschichtdicke zwischen 50 und 600 µm, wobei eine Trockenschichtdicke zwischen 150 und 300 µm besonders bevorzugt ist.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

## Beispiele

### 1. Vergleichsbeispiel

Anhand der folgenden Vergleichsbeispiele werden die rheologischen Eigenschaften, insbesondere die Thixotropie, sowie das Wasserrückhaltevermögen des erfindungsgemäßen Additivs im Vergleich mit den Einzelkomponenten untersucht.

Dazu wurden zunächst separate Mischungen von illithaltigem Ton, Smektit und Attapulgit in Wasser hergestellt. Hierzu wurden die Feststoffe mit einer geeigneten Menge Wasser je 5 Minuten mit einer Zahnscheibe durchmischt. Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Mischungen I bis III erhalten. Handelsnamen sind durch (H) gekennzeichnet.

Tabelle 1

Nr.		
1	Mischung I	30 Gew.-% Klärlicher Blauton (H) <sup>a)</sup> in Wasser
2	Mischung II	10 Gew.-% Bentone EW (H) <sup>b)</sup> in Wasser
3	Mischung III	10 Gew.-% Attagel 40 (H) <sup>c)</sup> in Wasser

a) Klärlicher Blauton; Tonmaterial, enthaltend 7 Gew.-% Illit (Klärlicher Ton- und Schamottewerke)

b) Bentone EW, Bentonit (Elementis)

c) Attagel 40, Attapulgit (Solvadis)

Des Weiteren werden die in Tabelle 2 aufgeführten Kombinationen der Mischungen untereinander in den Mischungsverhältnissen 1:1 bzw. 1:1:1 hergestellt. Das Mischungsverhältnis von Mischung Nr. 7 entspricht in etwa dem Verhältnis der Komponenten des rheologischen Additivs der im unten aufgeführten Ausführungsbeispiel beschriebenen Beschichtungsmasse.

Tabelle 2

Nr.	
4	1 Teil I + 1 Teil III
5	1 Teil I + 1 Teil II
6	1 Teil II + 1 Teil III
7	1 Teil I + 1 Teil II + 1 Teil III

Mit Hilfe eines Haake RheoStress-Messgeräts wurden die rheologischen Eigenschaften der Mischungen untersucht. Hierzu wurden die Fließkurven der jeweiligen Mischungen aufgenommen und daraus die in Tabelle 3 aufgeführten Parameter bestimmt.

Die Thixotropie wird dabei als die Fläche zwischen den beiden Schubspannungskurven (steigende und abnehmende Schergeschwindigkeit) bestimmt. Eine gegebenenfalls vorhandene Aktivierung kann aus dem Fließkurvendiagramm direkt bestimmt werden. Die Fließgrenze kann als Achsenabschnitt der linearen Regressionsgeraden bestimmt werden. Mit  $\eta_{\infty}$  werden die Viskositätswerte bezeichnet, die sich bei hoher Schergeschwindigkeit ( $50\text{s}^{-1}$ ) ergeben.

Des Weiteren werden die Mischungen auf ihr Wasserrückhaltevermögen untersucht. Unter Wasserrückhaltevermögen versteht man die Retentionszeit einer austretenden Flüssigkeit aus einem porösen Material. Hierzu wird, ähnlich dem Prinzip der Flüssigkeitschromatographie, die Zeit gemessen, welche die austretende Flüssigkeit zum Erreichen eines Detektors oder einer Detektionsmarkierung benötigt.

Zur Bestimmung der Wasserretentionszeit wurde die zu bestimmende Suspension in einen Glasbehälter gefüllt und anschließend ein Filterpapierstreifen (Blauband) senkrecht in die Suspension eingetaucht. Die Flüssigkeit saugt sich aus der Suspension in das Filterpapier und steigt in diesem nach oben. Nachdem die Flüssigkeitsfront eine bestimmte Marke (von z.B. 50 mm vom Startpunkt) wird die

Zeit gestoppt. Diese Zeit stellt die Retentionszeit dar. Je länger diese ist, desto stärker ist die Suspension in der Lage, die Flüssigkeit in sich zu binden.

Zur Beurteilung des Wasserrückhaltevermögens wurde im vorliegenden Falle ein abstraktes Bewertungssystem eingeführt. Hierbei bedeutet: ++ ein sehr gutes, + ein gutes,  $\pm$  ein ausreichendes und – ein schlechtes Wasserrückhaltevermögen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Nr.	Fließverhalten	Thixotropie [Pas <sup>-1</sup> ]	Aktivierung [Pa]	Fließgrenze [Pa]	$\eta_{\infty}$ [Pas]	Wasserrückhaltevermögen
1	annähernd newtonisch	1	0	1	0,1	$\pm$
2	stark thixotrop	2183	0	82	2,7	++
3	rheopex	-13	0	6	0,2	–
4	rheopex	-11	0	4	0,15	n.b. <sup>a)</sup>
5	stark thixotrop	424	10	44	1,1	n.b. <sup>a)</sup>
6	thixotrop	181	10	30	0,8	n.b. <sup>a)</sup>
7	thixotrop	160	5	37	0,8	+

a) n.b. = nicht bestimmt

Aus Tabelle 3 wird deutlich, dass die Thixotropie des Smektits durch Zusatz von illithaltigem Ton (Nr. 5), aber insbesondere durch den Zusatz von Attapulgit (Nr. 6) erniedrigt wird, und zwar stärker als es dem Verdünnungseffekt entspricht. Überraschender Weise zeigen die hohen Mengen an illithaltigem Ton, die im Vergleich zu den anderen Schichtsilikaten in Mischung Nr. 7 in der 3fachen Menge vorliegen, so gut wie keinen Beitrag zu der Viskosität bei hohen Schergefällen ( $\eta_{\infty}$ ), was ein schnelles Ablaufverhalten der entsprechenden Beschichtungsmassen impliziert. Gleichzeitig kann den Daten für Mischung Nr. 7 entnommen werden, dass aufgrund der hohen Fließgrenze und der vorhandenen Thixotropie, zu der vor allem



das Smektit beiträgt, ein schnelles Verharren und ein guter Verlauf des letzten Tropfens erwartet werden kann. Das Wasserrückhaltevermögen wird proportional durch den Anteil des Smektit gesteuert.

## 2. Ausführungsbeispiel

Es wird eine Beschichtungsmasse mit der in Tabelle 4 genannten Zusammensetzung hergestellt. Handelsnamen sind durch (H) gekennzeichnet.

Tabelle 4

Bestandteil	Gew.-%
Wasser	60,8
Feuerfeststoffe	33,9
Klärlicher Blauton (H) <sup>a)</sup>	2,30
Bentone EW (H) <sup>b)</sup>	0,71
Attagel 40 (H) <sup>c)</sup>	0,75
Stärke	0,80
Netz- und Dispergiermittel	0,54
Biozide	0,20

- a) Klärlicher Blauton; Tonmaterial, enthaltend 7 Gew.-% Illit (Klärlicher Ton- und Schamottewerke)
- b) Bentone EW, Bentonit (Elementis)
- c) Attagel 40, Attapulgit (Solvadis)

Zur Herstellung der Beschichtungsmasse legt man ca. 30 Gew.-% Wasser vor und gibt die Positionen Biozide, Stärke, Attagel 40, Klärlicher Blauton und Bentone EW dazu. Unter Benutzung eines Dissolverrührers wird die Mischung bei höchstmöglicher Drehzahl 20 Minuten lang aufgeschlossen. Anschließend gibt man den Restanteil Wasser sowie das Dispergiermittel und gegebenenfalls ein Stellmittel dazu und durchmischt für weitere 5 Minuten. Danach werden die Feuerfeststoffe eingerührt. Die Mischung wird 20 Minuten bei höchster Drehzahl des Dissolverrühreres nachgerührt.

Schließlich gibt man das Netzmittel dazu und lässt 10 Minuten bei verminderter Drehzahl nachrühren.

Die Beschichtungsmasse gemäß Tabelle 4 wurde verwendet um Sandkerne, die nach dem PUR ColdBox-Verfahren gebunden wurden, zu beschichten. Gegenüber einer Beschichtungsmasse, die nicht ein erfindungsgemäßes rheologisches Additiv beinhaltet, kann die Wasserretention verdoppelt werden. Zudem zeigte sich ein vergleichbar schnelles Ablaufverhalten. Die Bildung von Tropfen oder Gardinen konnte vermieden werden. Die beschichteten Kerne wiesen eine gleichmäßige Schichtdicke auf.

**Patentansprüche**

1. Rheologisches Additiv, umfassend einen illithaltigen Ton, ein Smektit und Attapulgit.
2. Rheologisches Additiv nach Anspruch 1, wobei der illithaltige Ton einen Illitgehalt zwischen 5 und 20 Gew.-% aufweist.
3. Rheologisches Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Smektit Bentonit ist.
4. Beschichtungsmasse, umfassend ein rheologisches Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 4, die 0,1 bis 10 Gew.-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 10 Gew.-% des Smektits und 0,1 bis 10 Gew.-% Attapulgit umfasst.
6. Beschichtungsmasse nach Anspruch 5, die 0,1 bis 3,0 Gew.-% des illithaltigen Tons, 0,1 bis 2,0 Gew.-% des Smektits und 0,1 bis 2,0 Gew.-% Attapulgit umfasst.
7. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 6, die weiterhin eine Trägerflüssigkeit umfasst, wobei die Trägerflüssigkeit als Hauptbestandteil Wasser umfasst.
8. Beschichtungsmasse nach Anspruch 7, in der die Trägerflüssigkeit Wasser ist.
9. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, die weiterhin einen Feuerfeststoff umfasst.
10. Beschichtungsmasse nach Anspruch 9, wobei der Feuerfeststoff Pyrophyllit, Glimmer und/oder Zirkonsilikat umfasst.
11. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 10, die weiterhin ein Bindemittel umfasst.
12. Beschichtungsmasse nach Anspruch 11, in der das Bindemittel Stärke umfasst.

13. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, die weiterhin einen Glasbildner und einen Netzwerkwandler umfasst.
14. Beschichtungsmasse nach Anspruch 13, wobei der Glasbildner  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umfasst und der Netzwerkwandler ausgewählt ist aus  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$  und  $\text{SrO}$ .
15. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 8, die weiterhin ein farbiges Tonmaterial umfasst.
16. Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 15, welches weiterhin ein Additiv ausgewählt aus Suspensionsmittel, Netz- und Dispergiermittel, Stellmittel und/oder Biozid umfasst.
17. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein rheologisches Additiv gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in eine Trägerflüssigkeit eingebracht wird.
18. Verfahren zum Beschichten poröser Körper mit einer Beschichtungsmasse, umfassend die Schritte:
  - a) Bereitstellen einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 16;
  - b) Aufbringen der Beschichtungsmasse auf einen porösen Körper; und
  - c) Trocknen des beschichteten porösen Körpers.
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der poröse Körper ein Kern oder eine Form für den Gießereieinsatz ist.
20. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der poröse Körper eine keramische Rohscherbe ist.
21. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der poröse Körper eine Kartonage oder Papier ist.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, wobei die Auftragung der Zusammensetzung auf den porösen Körper durch Tauchen erfolgt.
23. Beschichteter poröser Körper, auf den eine Beschichtungsmasse gemäß einem der Ansprüche 4 bis 16 aufgebracht worden ist.
24. Beschichteter poröser Körper nach Anspruch 23, auf den die Beschichtungsmasse durch Tauchen aufgebracht worden ist.
25. Verwendung einer Beschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 4 bis 16 zum Beschichten eines porösen Körpers.
26. Verwendung nach Anspruch 25, wobei der poröse Körper ein Kern oder eine Form für den Gießereieinsatz ist.
27. Verwendung nach Anspruch 25, wobei der poröse Körper eine keramische Rohscherbe ist.
28. Verwendung nach Anspruch 25, wobei der poröse Körper eine Kartonage oder Papier ist.
29. Verwendung eines rheologischen Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper.

### **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein rheologisches Additiv umfassend einen illithaltigen Ton, ein Smektit und Attapulgit, welches zur Steuerung des Auftragsverhaltens einer Beschichtungsmasse für poröse Körper geeignet ist.